

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Jc971 U.S. PTO  
10/099962  
03/19/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年 8月13日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-245450

[ST.10/C]:

[JP2001-245450]

出 願 人

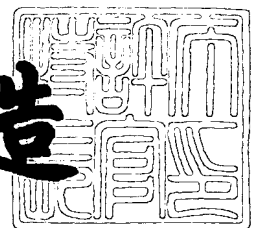
Applicant(s):

株式会社住建産業  
モナシュ ユニバーシテイ

2002年 3月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3014889

【書類名】 特許願

【整理番号】 C9336

【提出日】 平成13年 8月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07G 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 広島県廿日市市阿品4丁目19番18号

【氏名】 中本 祐昌

【発明者】

【住所又は居所】 広島県廿日市市宮園3丁目8番14号

【氏名】 角田 敏彦

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市佐伯区吉見園5番29-204号

【氏名】 小野 啓子

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市佐伯区楽々園5丁目4番11-303号

【氏名】 影山 直子

【発明者】

【住所又は居所】 オーストラリア国 ビクトリア3189 ムーラビン  
グランドビュー グローブ 11

【氏名】 矢崎 義和

【発明者】

【住所又は居所】 オーストラリア国 ビクトリア3168 クレイトン  
マデレイン ロード 63

【氏名】 ファイチェン ジャン

【発明者】

【住所又は居所】 オーストラリア国 ビクトリア3132 ミッチャム  
バーネット ストリート 31

【氏名】 フランク ローソン

【発明者】

【住所又は居所】 オーストラリア国 ビクトリア 3 1 4 9 マウントウェ  
イバリー バリング ストリート 8

【氏名】 ピーター ハインツ テオドール ウールヘル

【特許出願人】

【識別番号】 000145437

【氏名又は名称】 株式会社 住建産業

【特許出願人】

【住所又は居所】 オーストラリア国 ビクトリア 3 8 0 0 クレイトン  
ウエリントン ロード

【氏名又は名称】 モナシュ ユニバーシテイ

【氏名又は名称原語表記】 Monash University

【国籍】 オーストラリア

【その他】 オーストラリア国の法律に基づく法人

【代理人】

【識別番号】 100068618

【弁理士】

【氏名又は名称】 萼 経夫

【電話番号】 03-3291-9721

【選任した代理人】

【識別番号】 100093193

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100104145

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 嘉夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018120

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タンニン及びその製造方法並びにその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ラジアータ松樹皮の外皮を原料とすることを特徴とするタンニン。

【請求項 2】 ラジアータ松樹皮を外皮と内皮に分離し、外皮のみを原料として抽出するタンニンの製造方法。

【請求項 3】 ラジアータ松樹皮をシュレッダー等で処理して得られるブロック状の外皮と繊維状の内皮を風力又は篩等にかけて分離し、分離した外皮を粉碎し、得られた粉碎物を原料として低級アルコール又は低級アルコール／水の混合溶媒で抽出することを特徴とする請求項 2 記載のタンニンの製造方法。

【請求項 4】 風力又は篩にかけて分離する前又は分離時のラジアータ松樹皮の含水率が 20% 以上であることを特徴とする請求項 2 記載のタンニンの製造方法。

【請求項 5】 ラジアータ松樹皮の外皮を原料とするタンニンからなることを特徴とする木材用接着剤又は結合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は木材用接着剤又は結合剤に使用し得るタンニン様抽出物（以下タンニンという）及びその製造方法並びにその用途に関するものである。

【0002】

【従来技術】

従来技術では、木材用接着剤又は結合剤のタンニン原料として、アカシア樹皮から抽出されるワトルタンニンやケブラコ材から抽出されるケブラコタンニンが 1960 年代から工業的に利用されている。これらのアカシア樹皮やケブラコ材のタンニン原料は、湿潤状態あるいは乾燥状態で粉碎後、予備加熱工程を経て、バッチ式又は連続式等の抽出装置に充填され、その後、温水又は熱水を抽出溶媒として抽出し、濾過、濾液の濃縮工程を経てワトルタンニン溶液やケブラコタ

ンニンが得られる。この抽出工程は、数段回の多回抽出又は連続抽出が行われ、タンニン収率を上げることが一般的である。さらに、得られたクルードタンニンは必要に応じて粉末化する場合がある。これらのクルードタンニンは、ホルムアルデヒド溶液や、パラホルムアルデヒドと縮合反応させて、木材用接着剤又は結合剤として利用されてきた。オーストラリアでは1990年代には上述の工程で抽出されたワトルタンニンを南アフリカから年間7,000 ton を輸入し、木材用接着剤として使用している実績がある。

### 【0003】

一方で、早生樹種として、ニュージーランド、オーストラリア、チリを中心に植林され、製材やパルプ材に利用されているラジアータ松は、その加工工程において樹木重量の5～12%が未利用の樹皮として排出されており、これらに含まれるタンニンはアカシア樹皮やケブラコ材と同様に化学的には縮合型タンニンであり、樹皮乾燥重量の40～50%のタンニンを含有すると見込まれることから、工業的に木材用接着剤又は結合剤として利用する方法が1950年代から研究されつづけてきた。

しかしながら、アカシア樹皮やケブラコ材からのタンニン抽出と同様の工程で得られたラジアータ松樹皮タンニンでは、ホルムアルデヒドと縮合反応させる前工程において、タンニン固形分40～50%濃度の溶液時の粘度が18,000 mPa・s と高く、パラホルムアルデヒド、水酸化ナトリウム、小麦粉、ヤシ殻粉を配合して接着剤を調整すると、エクストラルダーやフローコーターでの塗布が困難になるなどの問題点があり、ラジアータ松樹皮タンニンを木材用接着剤又は結合剤の主剤として工業的に利用できていないのが現状である。

### 【0004】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、早生樹種で、製材やパルプ材に利用されているラジアータ松の未利用分として廃棄されている樹皮を有効利用すること、特に木材用接着剤又は結合剤用のタンニンの抽出原料として利用することを目的とするものである。

タンニンは分子量600～2000程度の複雑な構造を有する物質で、ポリオキシフェニルを基本構造とし、アルカリ分解するとフェノール類、フェノールカ

ルボン酸を生じることが知られている。タンニンは、上記のとおり、原料となる植物の種類や植物の部分によっても得られるタンニンの構成成分が異なる。

本発明は、木材用接着剤又は結合剤用として適するタンニンを求めて種々検討を重ねた結果、ラジアータ松樹皮の外皮が木材用接着剤又は結合剤用のタンニン原料に適することを見いだして本発明を完成させた。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のタンニンはラジアータ松樹皮の外皮を抽出原料とすることを特徴とする。

本発明におけるラジアータ松樹皮タンニンの抽出工程では、原料の樹皮を全て使用する従来の方法と異なり、樹皮を外皮と内皮に分離し、木材用接着剤又は結合剤（以下、木材用接着剤等と記す）用として適するタンニン量の多い外皮だけを原料として、低級アルコール又は水性アルコール溶媒で抽出することを特徴とする。

外皮と内皮の分離は、ラジアータ松樹皮をシュレッダー等で処理してブロック状の外皮と繊維状の内皮となし、この外皮と内皮の混合物を風力又は篩等にかけて分離する。分離した外皮は、そのまま又は必要に応じてさらに所要の粒度に粉碎し、得られた粉碎物をタンニン抽出用原料として使用する。

さらに本発明は、前記タンニンを主成分とすることを特徴とする木材用接着剤等に関するものである。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

本発明は、木材用接着剤等のタンニン原料として、製材又はパルプ材の加工工程において、重量比で樹木の 5 ～ 1 2 % が排出されているラジアータ松樹皮を使用する。

ラジアータ松の樹皮は、外皮と内皮で形成されている。内皮は繊維質であり、材の元口と末口部分において樹皮厚さはほぼ一定であるという特徴がある。これに対して外皮はコルク質であり、元口と末口部分において樹皮厚さが大きく異な

るという特徴がある。例えば、胸高直径 5 0 c m のラジアータ松では元口の樹皮厚さが約 4 0 m m と厚く、末口では約 4 m m まで薄くなっている。この樹皮の乳白色の内皮は元口から末口まで 1 ～ 2 m m 厚さでほぼ一定であり、本発明者らの研究によれば、内皮の抽出成分は粘性を高くしたり、接着性能を低下させる炭水化物を多く含有していることがわかった。これに対して、残りの外皮は赤褐色のホルムアルデヒドと反応するポリフェノール成分であるタンニンを多く含有しており、このタンニンが木材用接着剤等としての利用により適するものであることを見出した。

上記のように、ラジアータ松樹皮では原料全体に占める外皮と内皮の比率は一定していない。しかも、ラジアータ松樹皮の外皮と内皮の分離が工業的に難しいことから、従来、ラジアータ松樹皮の利用は外皮と内皮を分離分離することなく用いられてきた。そのために、ホルムアルデヒドとの反応性タンニン含有量が少なく、タンニン品質の低い化学的に不均一な性質を持つタンニンしか得られず、ラジアータ松樹皮タンニンを木材用接着剤等へ工業的に利用することが困難であった。本発明者らは、外皮と内皮のコルク質と繊維質との質の相違に着目し、工業的に容易に分離できる方法を見いだした。

#### 【 0 0 0 7 】

#### ＜樹皮の分離＞

上述のことから、樹木から剥皮した湿潤状態のラジアータ松樹皮を、内皮の繊維方向とシュレッダーの回転刃と平行になるようにシュレッダーに投入するとコルク質の外皮は粉碎されて、ブロック状になり、垂直方向に落下し、繊維質の内皮は繊維質が切断されずに繊維玉になって排出される。しかも、樹木から剥皮した直後の湿潤状態の樹皮の内皮は生きている細胞から構成されているために、含水率が高く比重が高い、これに対して、外皮はコルク質の乾燥した軽い組織から構成されている。したがって、風力又は篩等にかけることにより繊維質の内皮とコルク質の外皮を分離することが容易となる。この時、樹皮原料の含水率が 2 0 % 未満の乾燥状態では、内皮もシュレッダーにより切断され後工程での風選による分離が困難になるため、2 0 % 以上の湿潤状態が好ましい。

樹皮の粉碎（破砕）は、シュレッダー等の適当な大きさに破砕できる破砕機で



あればよく、コルク質の外皮はブロック状ないし粒状に破碎され、繊維質の内皮は繊維状となるため、分離は風力による分離のほか、適当なメッシュ（ふるい目）を有する篩で分離するようにしてもよく、また、繊維のみを絡め取るローラ間に通して分離してもよい。

【0008】

#### <原料樹皮（外皮）の粉碎>

これによって分離されたラジアータ松樹皮の外皮を、そのまま又は適当な含水量に乾燥したのち1mm以下の粒子、特に100～600 $\mu$ m程度の粒度に粉碎し、抽出工程へフィードする。

粉碎は、特に限定されないが、好ましくは粉碎時に高温にならない方法で行うとよい。

【0009】

#### <抽 出>

抽出溶媒は、好ましくは従来の温水や熱水を用いずに、メタノール、エタノール等の低級アルコール又は含水アルコールを用いる（特願2001-101823）。抽出は抽出溶媒への浸漬と、圧搾又は吸引等による濾別の2工程で行われるが、原料の粒度に応じて浸漬-濾別を2回以上行ってもよい。また、抽出効率を上げるために向流法を用いてもよい。

【0010】

#### <濾 別>

濾別は、フィルターによる常圧下での濾過の他、圧搾、吸引、遠心分離等の通常の固-液分離に使用される方法によって行うことができる。具体的には、遠心分離法や沈降濾過法、減圧吸引濾過法、加圧濾過法等を挙げることができ、これらの濾別の手段は圧搾と吸引のように2以上を組み合わせてもよい。

【0011】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特記しない限り、%及び部は重量%、重量部を示す。

## 【 0 0 1 2 】

## 実施例 1

## ＜原料前処理＞

製材工程のディバーカー（剥皮装置）ラジータ松樹皮 1, 0 0 0 k g を採取する。この樹皮を外皮と内皮に分離する際に、繊維質である内皮の含水率が高ければ高い程、繊維状を保つので、予め調湿する前処理を必要としない。また、樹皮が自然乾燥しても外皮と内皮に分離でき、さらにはタンニンの変質がない程度に湿潤状態であればよく、含水率においては 2 0 % 以上であればよい。

## 【 0 0 1 3 】

## ＜分離～樹皮（外皮）の粉碎＞

この湿潤状態のラジータ松樹皮を、例えば R o v e r M o d e 1 9 8 8 5 のような回転ディスクタイプのシュレッダーに 1, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 回転数（R P M）下で投入すると、回転ディスクで粉碎されたコルク質の外皮は、回転ディスクの真下へ落下し、繊維質の内皮は回転ディスクの回転方向に排出される。分離が不十分な場合、これを分離の程度に応じて 2 回以上行ってもよい。

分離されたラジータ松樹皮の外皮をさらに、ハンマーミル等で 1 m m 以下、好ましくは 1 0 0 ～ 6 0 0  $\mu$  m の粒度に粉碎する。

## 【 0 0 1 4 】

## ＜抽出～濾過＞

粉碎された外皮粉末は、スクリーフイーダー等で抽出装置へ計量後充填され、重量比で樹皮投入量の約 3 ～ 5 倍量の抽出溶剤を抽出装置へ注入する。このとき抽出溶剤には、従来の温水又は熱水ではなく、好ましくはメタノール、エタノール等の低級アルコール又は低級アルコール／水系溶媒を用いるとよい。低級アルコール／水系溶媒の場合、低級アルコール：水の混合比が 1 0 0 : 0 ～ 7 0 : 3 0 （容量比）の範囲が好ましい。抽出は常温下で 1 5 分間、浸漬によって行い、次いで、孔径 5 ～ 6 0  $\mu$  m のフィルターで濾過を行った。この抽出～濾過工程は、タンニン収率を上げるために、溶媒の温度を上げて、溶媒の沸騰下で 2 回以上の多回抽出や、攪拌、必要ならば圧縮を行うなどを実施してもよい。さらに抽出装置は連続式、バッチ式のいずれでもよい。

## 【 0 0 1 5 】

## ＜濃縮＞

上記の抽出溶媒で得られたタンニン濾液（抽出液）から抽出溶媒を蒸発させてタンニン濃縮液を得る。これら有機溶媒抽出によるタンニン濃縮液から凍結乾燥あるいは噴霧乾燥等によってタンニン粉末を得る。

これら有機溶媒抽出によって得られたラジアータ松樹皮の外皮、内皮及び外皮と内皮を 1 : 1 の等比で混合した樹皮の全乾重量に対する抽出物（タンニン粉末）収率、純度及び樹皮全乾重量に対するタンニン収率を表 1 に示す。

表 1 からわかるように、ラジアータ松樹皮では、抽出物収率、タンニン純度、タンニン収率のいずれにおいても内皮は外皮よりも低いことがわかる。さらに抽出溶媒にメタノールやエタノールの低級アルコールを用いた場合、外皮と内皮の抽出物収率、タンニン純度、タンニン収率の差が熱水で抽出したタンニンと比較して大きいことがわかる。

## 【 0 0 1 6 】

## ＜接着剤の調製＞

このようにして得られたタンニン粉末の固形分が 4 0 % になるようにタンニン水溶液を調製した時の粘度（2 5℃）と、このタンニン 4 0 % 水溶液のタンニン固形分を 1 0 0 部として、これに水酸化ナトリウム 0. 5 部、パラホルムアルデヒド 1 0 部、ヤシ殻糊 5 部、小麦粉 5 部を配合した接着剤の塗布性を表 2 に示す。表中、塗布性において◎は良好、○は良、△は不良、×は不可を示す。

表 2 からわかるように、メタノール又はエタノールの低級アルコールで抽出して得られたタンニンの固形分 4 0 % タンニン溶液の粘度は、外皮と内皮の混合樹皮からのものよりも、外皮のみから抽出して得られたタンニンが低く、さらにエクストルーダーやフローコーター等での塗布性が良好であった。

## 【 0 0 1 7 】

## ＜接着試験＞

上記で得られたタンニン接着剤の接着性能を評価するために、日本農林規格（J A S）に基づき、試験片としてラジアータ松ロータリー単板を使用し、塗布量  $150 \sim 200 \text{ g/m}^2$  で接着剤を塗布し、冷圧 0. 8 M P a で 5 分間、熱圧で

は 1 4 0℃、1. 0 M P a で 7 分間圧縮して接着した。接着した単板は、日本農林規格（J A S）に基づくホルムアルデヒド放散量が 0. 5 m g / L 以下で F c o の性能を有した。また、接着性能試験は接着したまま（常態）と水による煮沸を 7 2 時間行ったもの（煮沸）について各試験片 1 0 個について行いその平均値を表 3 に示した。

表 3 からわかるように、外皮のみからメタノール又はエタノールで抽出して得られたタンニンを用いて上記の手順で調製した接着剤で接着した試験片は、外皮と内皮の混合樹皮から抽出して得られたタンニンによる接着剤での接着試験片よりも常態及び煮沸条件下での接着力並びに木部破断率が高いことがわかる。

#### 【 0 0 1 8 】

##### 【発明の効果】

タンニンの抽出、特に木材用接着剤又は結合剤の主原料としてラジアータ松樹皮からタンニンをメタノール又はエタノール等の低級アルコール又は低級アルコール／水系溶媒を用いて抽出する場合、原料樹皮を外皮と内皮に分離し、外皮のみを選択的に使用することで、接着剤配合する前工程のタンニン固形分 4 0 % 濃度の溶液粘度が、配合後における塗布性に影響のない 6, 0 0 0 m P a ・ s 以下と低いタンニンを得ることができる。したがって、塗布性のよい適性粘度に接着剤を配合することができるため、エクストルーダーやフローコーター等の塗布装置でドライアウトや欠痕を生じず均一に塗布することが可能である。また、外皮から抽出したタンニンは純度が高く、そのほとんどがホルムアルデヒドと反応するため、接着力、結合力等において、合成フェノール樹脂接着剤と同等又はそれ以上の耐水性及び接着強度のラジアータ松樹皮タンニン接着剤を得ることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

【表1】

表1

	抽出物収率 (%)			タンニン純度 (%)			タンニン収率 (%)		
	外皮	内皮	混合*1	外皮	内皮	混合*1	外皮	内皮	混合*1
溶出溶媒									
熱水	31.5	28.3	30.0	86.4	52.2	73.7	27.3	18.9	25.0
メタノール	36.0	20.6	27.7	96.7	40.4	79.0	34.8	8.3	21.9
エタノール	35.0	16.4	25.1	95.0	33.4	79.3	33.3	5.5	19.9

\*1 外皮：内皮=1：1

表2

	固形分40%タンニン溶液粘度 (mPa・s)		塗布性 *2	
	外皮	混合*1	外皮	混合*1
抽出溶媒				
熱水	6,000~18,000	6,000~18,000	×	×
メタノール	1,000~6,000	6,500~9,000	○	△
エタノール	1,000~6,000	6,500~9,000	○	△

\*1 外皮：内皮=1：1

\*2 塗布装置 エクストルーダー、フローコーターによる塗布適性粘度は500~6,000mPa・s

【 0 0 2 0 】

表 3 ラジアータ松樹皮抽出タンニン／ホルムアルデヒド接着力試験

	外 皮			混合*1	
	試験 条件	接着強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	木部破断率 (%)	接着強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	木部破断率 (%)
抽出溶媒 熱水	常態	1 8	8 0	8	5 0
	煮沸	1 0	7 3	3	4 0
メタノール	常態	2 0	9 0	8	5 0
	煮沸	1 5	7 5	4	4 0
エタノール	常態	2 0	9 0	8	5 0
	煮沸	1 5	7 5	4	4 0

\* 1 外皮：内皮＝1：1

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 ラジアータ松樹皮の外皮から得られるタンニン、及び、ラジアータ松樹皮をシュレッダー等で処理して得られるブロック状の外皮と繊維状の内皮を風力又は篩等にかけて分離し、分離した外皮を粉碎し、得られた粉碎物を原料として低級アルコール又は低級アルコール／水の混合溶媒で抽出するタンニンの製造方法。

【効果】 ホルムアルデヒドとの反応成分の含有率が高く、かつ木質材料に対する接着剤又は結合剤として優れた特性を示すタンニンが得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-245450
受付番号	50101192518
書類名	特許願
担当官	藤居 建次 1409
作成日	平成13年 8月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000145437
【住所又は居所】	広島県廿日市市木材港南1番1号
【氏名又は名称】	株式会社住建産業

【特許出願人】

【識別番号】	501130855
【住所又は居所】	オーストラリア国 ビクトリア3800 クレイ トン ウェリントン ロード
【氏名又は名称】	モナシュ ユニバーシテイ

【代理人】

【識別番号】	100068618
【住所又は居所】	東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スク エアB館
【氏名又は名称】	萼 経夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100093193
【住所又は居所】	東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スク エアB館
【氏名又は名称】	中村 壽夫

【選任した代理人】

【識別番号】	100104145
【住所又は居所】	東京都千代田区神田駿河台1の6 お茶の水スク エアB館
【氏名又は名称】	宮崎 嘉夫



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 4 5 4 3 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 広島県廿日市市木材港南 1 番 1 号

氏 名 株式会社住建産業

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [501130855]

1. 変更年月日 2001年 3月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 オーストラリア国 ビクトリア3800 クレイトン ウェリ  
ントン ロード

氏 名 モナシュ ユニバーシティ